

SALT, ELECTROLYSIS SOLUTION AND ELECTROCHEMICAL DEVICE USING THE SAME

Patent number: JP2000016983
Publication date: 2000-01-18
Inventor: SATO TOMOKO; KUBOKI TAKASHI; TAKAMI NORIO;
OSAKI TAKAHISA
Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO
Classification:
- **international:** (IPC1-7): C07D233/58; C07C311/48; H01M10/40
- **european:**
Application number: JP19980184902 19980630
Priority number(s): JP19980184902 19980630

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000016983**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound having a low melting point sufficient to practical use, liquid at a usual temperature, stable even in chemically/electrochemically with a slight corrosion. **SOLUTION:** This compound is expressed by the formula (R1 and R3 are each a 1-8C alkyl; R2, R4 and R5 are each H or a 1-3C alkyl), e.g. 1-ethyl-3- methyl-imidazolium bis (pentafluoroethanesulfonyl)amide. The compound of the formula is obtained by subjecting a substituted imidazolium halide obtained by refluxing an R1,R2,R4,R5-substituted imidazole and an alkyl halide (R3X) with (C₂F₅SO₂)₂NLi to ion exchange in an aqueous solution. The substituted imidazolium halide can be obtained by, e.g. dissolving 1-methylimidazole to acetonitrile, adding ethyl bromide and refluxing and distilling out excess ethyl bromide and acetonitrile under a reduced pressure after the reaction.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-16983

(P2000-16983A)

(43)公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51)Int.Cl.
C 07 D 233/58
C 07 C 311/48
H 01 M 10/40

識別記号

F.I
C 07 D 233/58
C 07 C 311/48
H 01 M 10/40

マークコード(参考)
4 H 0 0 6
5 H 0 2 9
A

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平10-184902

(22)出願日 平成10年6月30日(1998.6.30)

(71)出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72)発明者 佐藤 優子
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内
(72)発明者 久保木 貴志
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内
(74)代理人 100083161
弁理士 外川 英明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩、電解液及びそれを用いた電気化学デバイス

(57)【要約】

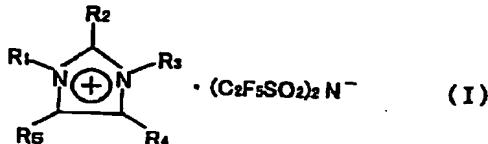
【課題】 本発明は、常温で液体であり、さらに化学的
・電気化学的にも安定で腐食性が少ない塩、それを用い
た電解液、及び電気化学デバイスを提供することを目的
とする。

【解決手段】 本発明は、 $(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ をカウ
ンターアニオンとする置換イミダゾリウム、それを用い
た電解液、及び電気化学デバイスである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で示されることを特徴とする塩。

【化1】



(式中、R1とR3はそれぞれ炭素数1～8のアルキル基であり、R2、R4およびR5は水素または炭素数1～3のアルキル基)

【請求項2】 前記一般式(I)で示される第1の塩と、第1の塩とは異なる種類の第2の塩あるいは酸化還元剤の少なくとも1種とを混合させてなることを特徴とする電解液。

【請求項3】 請求項2記載の電解液を用いることを特徴とする電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は常温で液体の塩、それを用いた電解液及び前記電解液を用いた電気化学デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】 置換イミダゾリウムカチオンと各種アニオン、例えばCl⁻ (J.S.Milkes et al., Inorg.Chem., 21, 1263(1982)) やNO₃⁻、NO₂⁻、BF₄⁻、MeCO₂⁻、SO₄²⁻ (J.S.Milkes and M.J.Zaworotko, J.Chem.Soc., Chem.Commun., 965(1992))、あるいは、AsF₆⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₂C⁻ (V.R.Koch, et al., J.Electrochem.Soc., 143, 798(1996))とからなる塩は、一般に比較的融点が低く、化学的・電気化学的にも比較的安定であることから、該塩を溶媒として電解質を溶解させた組成物を電気化学デバイスの電解液として使用することが検討されている。それにより高い電気伝導度を有する電解液を提供することができる。特に、(CF₃SO₂)₂N⁻をカウンターアニオンとする塩については特開平8-259543号公報に詳細に開示されている。

前記公報には該塩を溶媒としメチルヘキシリイミダゾリウムヨウ化物とヨウ素を溶解させた組成物を電気化学光

20

30

40

電池の電解液とすることが記載されている。

【0003】

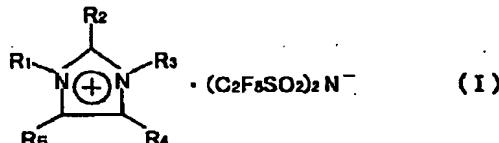
【発明が解決しようとする課題】 しかしながら従来検討されてきた塩は、融点が未だ充分低くないか、または他の特性、例えば化学的・電気化学的安定性が十分でない、あるいは腐食性がありそれを電気化学デバイスの電解液として使用すると電気化学デバイスの構成部品を腐食させる場合があるなど、必ずしも満足のいくものではなかった。本発明は、実用化に足る低い融点を有し常温で液体で、化学的・電気化学的にも安定で腐食性の少ない塩を提供することを目的とする。さらに本発明は、化学的・電気化学的にも安定で腐食性の少ない電解液を提供することを目的とする。さらに本発明は、長寿命、高効率かつ安全性も高い電気化学デバイスを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は下記一般式(I)で表される塩である。

【0005】

【化2】



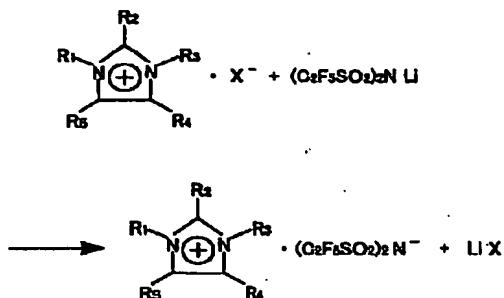
(式中、R1とR3はそれぞれ炭素数1～8のアルキル基であり、R2、R4およびR5は水素または炭素数1～3のアルキル基)

本発明に係る塩においては特に1-エチル3-メチルイミダゾリウム ピス(ペンタフルオロエタンスルホニル)アミド、1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ピス(ペンタフルオロエタンスルホニル)アミド、1-エチル-3-イソプロピル-イミダゾリウム ピス(ペンタフルオロエタンスルホニル)アミドが合成の容易性や安定性の点で特に好ましい。本発明に係る塩は次式(II)の反応による水溶液中のイオン交換により合成することができる。

【0006】

【化3】

3



4

上式で、 X^- はハロゲン化物イオン、好ましくは Cl^- または Br^- を表わす。

【0007】置換イミダゾリウムハロゲン化物は、 R_1 , R_2 , R_4 , R_5 - 置換イミダゾールとハロゲン化アルキル R_3X を有機溶媒中で還流することにより得られる。 $(C_2F_5SO_2)_2NLi$ は、例えば D.D.DesMarteau, Inorg. Chem., 32, 5007(1993)あるいは、米国特許第 5,652,072 号に開示されている方法を用いて合成できる。

【0008】また本発明は一般式(I)で示される第1の塩と、第1の塩とは異なる種類の第2の塩あるいは酸化還元対の少なくとも1種とを混合させてなることを特徴とする電解液である。

【0009】ここで上記第2の塩あるいは酸化還元対とは、各種電気化学デバイスの電解液の電解質としての働きを有する塩あるいは酸化還元対である。本発明に係る第1の塩は常温で液体であるので、第1の塩と、第2の塩あるいは酸化還元対とを混合することにより、電気化学デバイスの電解液として使用することができる。たとえば電気化学デバイスがリチウム電池の場合、第1の塩に混合せしめる第2の塩としては $(C_2F_5SO_2)_2NLi$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$ に代表される各種 Li 塩が挙げられる。また電気化学デバイスが電気化学光電池である場合、酸化還元対例えばヨードおよび三ヨウ化物を混合せしめて電解液として使用する。

【0010】本発明に係る電気化学デバイスは、本発明に係る上記電解液を使用したものである。電気化学デバイスとしては液状電解液を使用する電池、表示素子、電気化学光電池などが挙げられる。本発明にかかる一般式(I)で示される塩は低い融点を有し(室温~ $-10^{\circ}C$)常温で液体であり電気伝導度も高い。さらに化学的・電気化学的にも安定で腐食性が少ない。

【0011】また、本発明に係る電解液は、電気伝導度が高く、熱的にも安定で、かつ化学的・電気化学的に安定で腐食性の少ない電解液を提供することができる。また、本発明に係る電気化学デバイスは、前記の如くの電解液を使用するため、長寿命、高効率かつ安全性も高い電気化学デバイスを提供することができる。例えば負極にリチウム金属やリチウム合金、リチウムを吸蔵・放出する炭素質物などを用い、本願発明に係る塩にリチウム塩を溶解させた電解液を用いたリチウム電池は、従来の

有機溶媒に電解質を溶解させた電解液を用いた電池に比べて熱に対する安定性に優れ、かつ不燃性であるため、高温条件下あるいは低温条件下で使用しても電池の性能が維持されまた安全性が向上する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

(実施例1)

1-エチル-3-メチル-イミダゾリウム ピス(ベンタフルオロエタンスルホニル)アミドの合成

0.3mol(24.6g)の1-メチルイミダゾールを100mlのアセトニトリルに溶解し、イミダゾールに対して10%過剰、すなわち0.33molのエチルプロマイドを加えて8時間還流した。反応後、過剰のエチルプロマイドとアセトニトリルを減圧留去し、淡黄白色固体の1-エチル-3-メチルイミダゾリウムプロマイドの粗生成物を得た(収率98%)。これを水に溶解して活性炭を加え、加熱攪拌後活性炭をろ過して取り除き、無色透明の水溶液を得た。一方、滴下漏斗とリーピッヒコンデンサーを備えた1Lの三ツ口フラスコに水200mlとアセトニトリル200mlを取り、0.5mol(100g)の $Na_2S_2O_4$ と1.0mol(82g)の $NaHCO_3$ を加え、窒素下で攪拌した。温度を40°Cに保ちながらベンタフルオロヨードエタン0.3mol(74g)を1時間かけて滴下し、さらに15時間攪拌した。アセトニトリルを留去した後に300mlの酢酸エチルで生成物を抽出し、100mlの飽和 $NaCl$ 水溶液で3回洗浄した。溶媒を減圧留去し、生じた固体を減圧加熱乾燥して $CF_3CF_2SO_2Na$ を得た。

【0013】吹き込み管と還流管を備えた1Lの三ツ口フラスコに水250mlを取り、上記で合成した $CF_3CF_2SO_2Na$ を加え、攪拌して溶解した。ガスの出口を濃 $NaOH$ 水溶液を入れたガス洗浄瓶に通し、溶液を0°Cに保ちながら過剰の塩素ガスを10分間吹き込んだ。水溶液から分離して下層に生じた生成物の層を集め、 $NaHCO_3$ 水溶液で洗浄し、モレキュラーシーブで乾燥した後に蒸留することにより $CF_3CF_2SO_2Cl$ を得た($CF_3CF_2SO_2I$ からの収率80%)。

【0014】吹き込み管と還流管を備えた1Lの三ツ口フラスコに250mlの乾燥したスルホランを入れ、1.7mol(100g)の活性沸化カリウム(KF)と0.2mol(44g)の CF_3CF_2

SO_2Cl を加え、窒素下、室温で3日間攪拌した。液体窒素を用いたトラップツートラップ法により生成物を集め、常圧で蒸留することにより $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を得た(収率85%)。

【0015】ドライアイス／エタノールコンデンサーを備えた500mlの三ツ口フラスコに液体アンモニア200mlをとり、窒素ガスをフローしながら石油エーテル／液体窒素バスで-90 °Cに冷却してアンモニアをシャーベット状にした。0.15mol(30.3g)の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を30分かけて加えた後、-80 °Cで1時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、過剰なアンモニアが除去されるまで窒素を吹き込んだ。50%硫酸150mlを加えて30分攪拌した後に、アセトニトリル250mlを加えさらに30分攪拌した。2層に分離した反応溶液の上層を集め、体積が十分の一となるまで濃縮し、24時間放置した。生成した白色固体を集め、真空乾燥することにより $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NH}_3$ を得た(収率90%)。

【0016】0.03 mol(6.2g)の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NH}_3$ を300mlのナスフラスコにとり、メタノール50mlと0.03mol(1.21g)のNaOHを加え、均一になるまで室温で攪拌した。体積が四分の一となるまで濃縮し、徐々に冷却することにより生じた白色固体を集め、真空乾燥することにより $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NHNa}$ を得た(収率87%)。

【0017】還流管を備えた500mlの三ツ口フラスコに0.0181mol(4.0g)の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NHNa}$ をとり、アセトニトリル80mlと100mlのHN[Si(CH₃)₃]₂を加え、110 °Cで12時間還流した。溶媒と過剰なHN[Si(CH₃)₃]₂を減圧留去し、生じた固体を集め100 °Cで真空加熱乾燥することにより定量的に $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NNaSi}(\text{CH}_3)_3$ を得た。

【0018】50mlのバイレックス製耐圧アンプル管に0.017mol(4.99g)の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NNaSi}(\text{CH}_3)_3$ 、30mlのアセトニトリル、0.020mol(4.04g)の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ をとり、十分に脱気してから密閉し、攪拌しながら80°Cで48時間加熱した。溶媒を減圧留去し、生じた固体を集め100 °Cで真空加熱乾燥することにより ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}$)₂、NNaを得た(収率90%)。

【0019】5gの($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}$)₂、NNaを43gの濃硫酸に溶かし、高真空下60°Cで昇華させることにより ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}$)₂、NHを得た(収率91%)。0.01molの($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}$)₂、NHと0.095molのLiOHを水100mlに溶解し、1時間攪拌した後に水を減圧留去、200 °Cで真空加熱乾燥することにより定量的に ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}$)₂、NLiを得た。

【0020】生成した塩を更に同様に水溶液中で活性炭処理を行なって無色透明のLi($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}$)₂、Nの水溶液を得た。1-エチル-3-メチルイミダゾリウムプロマイドを0.2mol含む水溶液にLi($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}$)₂、Nを同じく0.2mol含む水溶液を攪拌しながら加えると溶液は白濁するが、充分攪拌後静置すると、やや粘度の高い層と水層の

二層に分離する。目的とする塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)アミドは下層の主成分であるので、水層と分け、更にこの層を数回水で洗浄した。それには、マグネティックスターラーを用いて攪拌後デカンテーションにより上層を除くという方法を繰り返してもよいし、分液ロートを用いて処理してもよい。こうして得た液相は、完全に無色透明であるが、場合によっては不純物を含んで着色していることがある。そのときには活性炭を用いて不純物を吸着除去するか、またはカラムを通して不純物を分離除去すればよい。生成物は常温で液体の疎水性の塩である(収率88%)。こうして得た塩は-25 °Cまで冷却しても凝固しなかった。Li($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}$)₂、Nを0.5 mol/kg含む場合も-30 °C以下まで凝固しなかった。また、熱安定性も高く、少なくとも300 °Cまでは分解や炭化などの現象は観察されなかった。

【0021】(実施例2)

1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)アミドの合成

実施例1記載の合成法においてエチルプロマイドの代わりにn-ブチルプロマイドを用いたほかは同様の手順に従って1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)アミドを合成した。ガラス転移点は-87 °Cであった。

【0022】(実施例3)

1-エチル-3-イソプロビルイミダゾリウム ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)アミドの合成

実施例1記載の合成法においてエチルプロマイドの代わりにイソプロビルプロマイドを用いたほかは同様の手順に従って1-エチル-3-イソプロビルイミダゾリウム ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)アミドを合成した。ガラス転移点は-83°Cであった。

【0023】(実施例4)

1-sec-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)アミドの合成

実施例1記載の合成法においてエチルプロマイドの代わりにsec-ブチルプロマイドを用いたほかは同様の手順に従って1-sec-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミドを合成した。ガラス転移点は-79 °Cであった。

【0024】(実施例5)1-エチル-3-メチルイミダゾリ

ウム ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)アミドに0.5重量モル濃度のLi($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}$)₂、Nを溶解し、常温で液体の電解液を作製した。負極にリチウムアルミニウム合金、正極に、80重量%リチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)と15重量%のアセチレンブラックと5重量%のテトラフルオロエチレン粉末からなるベレット、集電体にアルミニウム箔、セバレータにポリプロピレン製多孔質フィルムを用いて上記電解質とともにコイン型リチウム二次電池を組み立てた。この電池を0.5mA/cm²の電

流密度で2.4～4.0Vの範囲で充放電サイクルを行い、サイクル寿命を測定した。その結果、200サイクルを超えても初期容量の85%を維持しており、電気化学的安定性においても優れていることがわかった。試験後、この電池を分解し電極等の観察を行なったが、何ら異常は見当たらなかった。

【0025】(実施例6) Li(C₄F₉SO₂)₂Nの代わりにLiPF₆を用いる以外、実施例5と同様にして電池を構成し、充放電サイクル試験を行なったところ、200サイクルを超えても初期容量の83%を維持しており、電気化学的安定性においても優れていることがわかった。試験後、この電池を分解し電極等の観察を行なったが、何ら異常は見当たらなかった。

【0026】(比較例)1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ピス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドに*

* 0.5重量モル濃度のLi(C₄F₉SO₂)₂Nを溶解し、常温で液体の電解液を作製した。この電解液を使用したほかは、電池構成は上述の実施例5と全く同様にして充放電サイクル試験を行なった。その結果、放電容量は50サイクルに満たないうちに初期の50%以下に低下してしまった。試験後電池を分解したところ、集電体のアルミニウム箔が腐食されていたことがわかった。

【0027】

【発明の効果】以上述べた如く、本発明の塩は低い融点を有し常温で液体であり腐食性が少ない。さらに化学的・電気化学的にも安定である。また、本発明に係る電解液は、電気伝導度が高く、熱的にも安定で、かつ化学的・電気化学的に安定で腐食性が少ない。また、本発明に係る電気化学デバイスは、前記の如くの電解液を使用するため、長寿命、高効率かつ安全性も高い。

フロントページの続き

(72)発明者 高見 則雄
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72)発明者 大崎 隆久
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB91
SH029 AJ12 AJ13 AK03 AL12 AM00
AM07 HJ02